

WPI / Thomson  
 AN - 1997-540832 [50]  
 AP - JPI9960093597 19960322  
 CPY - TOSM  
 DC - A89 G06 L03  
     - P84  
     - V04  
 DCR - [1] 103931 USE; 129331 USE; 129660 DIS; 133072 USE; 133726 DIS; 3154  
       USE; 87080 USE; 88364 USE  
 DR - 1264-U 1734-U 1739-U 2020-U  
 DW - 199750  
 IC - G03F7/038; G03F7/004; G03F7/027; H05K3/28; H05K3/46  
 IN - HANAMURA K; KOBAYASHI M  
 LNKA - 1997-173130; 1997-450168  
 MC - A05-A01E2 A07-A03B A08-C01 A08-D01 A08-F03 A10-E07B A12-E07A A12-L02B2  
       G06-D06 G06-F03B G06-F03C G06-F03D L04-C05  
     - V04-R03E V04-R04A2 V04-R05A  
 PA - (TOSM ) TOSHIBA CHEM CORP  
 PN - JP9258446    A 19971003 DW199750  
 PR - JP19960093597 19960322  
 XIC - G03F-007/038; G03F-007/004; G03F-007/027; H05K-003/28; H05K-003/46  
 AB - Photosensitive resin compsn. contains (A) epoxyacrylate resin, (B)  
       epoxy resin, (C) diluent, (D) curing agent, (E) curing promoter, (F)  
       sensitizing agent, (G) red phosphorus and (H) inorganic filler as its  
       essential components and the (G) red phosphorus is contained in amount  
       of 0.5-20 wt.% to whole resin compsn.  
     - USE :  
       The compsn. is used for layer to layer insulation or solder resist for  
       a printed wiring board.  
     - ADVANTAGE :  
       The photosensitive resin compsn., which contains no halide cpd., will  
       not produce harmful gas when it is burned and has improved heat  
       resistance, moisture resistance, adhesion and fire resistance.  
 ICAI - G03F7/004; G03F7/027; G03F7/038; H05K3/28; H05K3/46  
 ICCI - G03F7/004; G03F7/027; G03F7/038; H05K3/28; H05K3/46  
 INW - HANAMURA K; KOBAYASHI M  
 IW - PHOTOSENSITISER RESIN COMPOSITION INSULATE SOLDER RESIST PRINT WIRE  
       BOARD MANUFACTURE CONTAIN EPOXY ACRYLATE POLYPOXIDE DILUTE CURE AGENT  
       SENSITIVE RED PHOSPHORUS& FILL  
 IWW - PHOTOSENSITISER RESIN COMPOSITION INSULATE SOLDER RESIST PRINT WIRE  
       BOARD MANUFACTURE CONTAIN EPOXY ACRYLATE POLYPOXIDE DILUTE CURE AGENT  
       SENSITIVE RED PHOSPHORUS& FILL  
 NC - 1  
 NPN - 1  
 OPD - 1996-03-22  
 PAW - (TOSM ) TOSHIBA CHEM CORP  
 PD - 1997-10-03  
 TI - Photosensitive resin compsn. used for insulation or solder resist for  
       printed wiring board manufacture - containing epoxy-acrylate resin,  
       epoxy! resin, diluent curing agent, sensitiser, red phosphorus& and  
       filler  
 A01 - [001] 018; P0464 D01 D22 D42 F47; M9999 M2017; M9999 M2186; M9999

M2813, S9999 S1605

- [002] 018; ND04; ND01; Q9999 Q7454 Q7330; Q9999 Q7374 Q7330; Q9999 Q8684 Q8673 Q8606; K9449; B9999 B4682 B4568; B9999 B5301 B5298 B5276; B9999 B4239; B9999 B4717 B4706 B4568; N9999 N6439; K9745; B9999 B4557; B9999 B4488 B4466
- [003] 018; D00; R01739 D00 F60 O- 6A S- Ba 2A 88364; R02020 D00 D67 F21 H- Al 3A O- 6A 129331 87080; A999 A237; A999 A771
- [004] 018; R01264 D01 D50 D82 F18 F12.3154; R05388 G0975 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D55 D57 D58 D63 D93 F41 F91 133726; A999 A157; A999 A771
- [005] 018; R05205 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D45 D53 D51 D59 D75 D86 F17 129660; A999 A146
- [006] 018; R01734 D00 D09 P- 5A 103931; A999 A248
- [007] 018; A999 A475

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-258446

(43)公開日 平成9年(1997)10月3日

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F	7/038	5 0 3	G 03 F	7/038
	7/004	5 0 1		5 0 1
		5 0 3		5 0 3
	7/027	5 1 5	7/027	5 1 5
H 05 K	3/28		H 05 K	3/28
				D
			審査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 4 頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号 特願平8-93597

(22)出願日 平成8年(1996)3月22日

(71)出願人 390022415

東芝ケミカル株式会社

東京都港区新橋3丁目3番9号

(72)発明者 花村 寛一郎

埼玉県川口市領家5丁目14番25号 東芝ケ  
ミカル株式会社川口工場内

(72)発明者 子林 みどり

埼玉県川口市領家5丁目14番25号 東芝ケ  
ミカル株式会社川口工場内

(74)代理人 弁理士 諸田 英二

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 ハロゲンフリーで燃焼時の有害ガスである臭化水素の発生がなく、耐熱性、耐湿性、密着性、難燃性に優れた感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A)エポキシアクリレート樹脂、  
(B)エポキシ樹脂、(C)希釈剤、(D)硬化剤、  
(E)硬化促進剤、(F)増感剤、(G)赤リンおよび  
(H)無機充填剤を必須成分とし、全体の樹脂組成物に  
対して前記(G)の赤リンを0.5~20重量%の割合で含  
有してなることを特徴とする感光性樹脂組成物である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシアクリレート樹脂、(B) エポキシ樹脂、(C) 希釗剤、(D) 硬化剤、(E) 硬化促進剤、(F) 増感剤、(G) 赤リンおよび(H) 無機充填剤を必須成分とし、全体の樹脂組成物に対して前記(G)の赤リンを0.5~20重量%の割合で含有してなることを特徴とする感光性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線基板の層間絶縁やソルダーレジスト等として使用されるもので、ハロゲン化合物を含まず、耐熱性、耐湿性、密着性、難燃性に優れた感光性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電気・電子部品に要求される難燃規制は、世界的な環境問題、人体に対する安全性問題への関心の高まりとともに、低公害性、低有毒性、安全性へと重点が移り、単に燃え難いだけではなく、有毒性ガス、発煙性の低減が要望されつつある。プリント配線基板用層間絶縁樹脂やソルダーレジストにおいて、難燃剤として使用されているハロゲン化合物は大部分が臭素系であって、テトラプロモビスフェノールAを中心とする誘導体(臭素化エポキシ樹脂等)が広く使用されているが、それらに使用される感光性樹脂組成物についても脱ハロゲン化への要求が高まりつつある。非ハロゲン系難燃剤としては、窒素系、燐系、無機系化合物等が挙げられ、プリント配線基板用層間絶縁樹脂とした場合、一般的に窒素系は樹脂硬化への影響、燐系は耐湿性低下等の課題があり、実用化が困難な現状である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、ハロゲンフリーで燃焼時の有害ガスである臭化水素の発生がなく、耐熱性、耐湿性、密着性、難燃性に優れたプリント配線基板用層間絶縁樹脂やソルダーレジストに用いる感光性樹脂組成物を提供しようとするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成しようと鋭意研究を進めた結果、難燃剤としてハロゲン化合物を使用することなく、赤リンおよび無機充填剤を用いることによって、上記の目的を達成されることを見いだし本発明を完成したものである。即ち、本発明は、(A) エポキシアクリレート樹脂、(B) エポキシ樹脂、(C) 希釗剤、(D) 硬化剤、(E) 硬化促進剤、(F) 増感剤、(G) 赤リンおよび(H) 無機充填剤を必須成分とし、全体の樹脂組成物に対して前記(G)の赤リンを0.5~20重量%の割合で含有してなることを特徴とする感光性樹脂組成物である。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。

【0006】本発明の感光性樹脂組成物の各成分につい

て説明する。

【0007】本発明に用いる(A)エポキシアクリレート樹脂としては、エポキシ樹脂に不飽和モノカルボン酸を反応させた反応生成物、或いはエポキシ樹脂に不飽和モノカルボン酸を反応させ、さらに多塩基酸無水物を附加させた反応生成物であればよく、特に制限されるものではなく広く使用することができる。ここで用いるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂等が挙げられ、ここで用いる不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸等が挙げられ、またここで用いる多塩基酸無水物としては、マレイン酸無水物等を挙げられ、これらのエポキシアクリレート樹脂は、単独または2種以上混合して使用することができる。

【0008】本発明に用いる(B)エポキシ樹脂としては、分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物であればよく、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂等が挙げられ、特に制限されるものではなく広く使用することができる。これらのエポキシ樹脂は、単独または2種以上混合して使用することができる。

【0009】本発明に用いる(C)希釗剤としては、分子中に少なくとも2個のエチレン結合を有する不飽和化合物または有機溶剤等であればよく、特に制限されるものではなく広く使用することができる。そして不飽和化合物と有機溶剤を併用することが望ましい。具体的な不飽和化合物としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ヘキサンジオールアクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、ジアリルイソフタレート等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。また、具体的な有機溶剤としては、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、石油ナフサ等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。

【0010】本発明に用いる(D)硬化剤としては、通常エポキシ樹脂の硬化に使用される化合物であればよく特に制限されるものではない。具体的な硬化剤として、アミン系としては、ジシアジアミド、芳香族アミン等、フェノール樹脂系として、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールA型ノボラック樹脂等が挙げられ、これらは単独または2種以

上混合して使用することができる。

【0011】本発明に用いる（E）硬化促進剤としては、通常エポキシ樹脂の硬化促進に使用される化合物であればよく特に制限されるものではない。具体的な硬化促進剤として、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシリミダゾール、2-ペンタデシリミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチルイミダゾール等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。

【0012】本発明に用いる（F）増感剤としては、通常エポキシアクリレート樹脂の光硬化に使用されている化合物であればよく、特に制限されるものではない。具体的な増感剤として、例えば、ベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン系、ケタール系、アセトフェノン系、チオキサントン系のもの等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。

【0013】本発明に用いる（G）赤リンとしては、赤リン単独、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化チタン等の無機化合物を分散もしくはコートした赤リン、樹脂コートした赤リン等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。この赤リンの配合割合は、樹脂組成物全体の0.5～20重量%の割合で含有するように配合することが望ましい。配合割合が0.5重量%未満では、十分な難燃性および密着性が得られず、また、20重量%を超えると電気特性が低下し好ましくない。

【0014】本発明に用いる（H）無機充填剤として、特に制限されるものではなく、具体的なものとして、タルク、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。この無機充填剤の配合割合、樹脂組成物全体の10～50重量%の割合で含有するように配合することが望ましい。配合割合が10重量%未満では、十分な難燃性、耐熱性、耐湿性が得られず、また、50重量%を超えると樹脂粘度が増加し、塗布ムラやボイドが発生し、また厚さ不良となり好ましくない。本発明の感光性樹脂組成物は、（A）エポキシアクリレート樹脂、（B）エポキシ樹脂、（C）希釈剤、（D）硬化剤、（E）硬化促進剤、（F）増感剤、（G）赤リンおよび（H）無機充填剤を必須成分とするが、本発明の目的に反しない範囲において、必要に応じて着色顔料、消泡剤、レベリング剤、酸化防止剤、その他の添加剤等を配合することができる。上述した各成分を配合した三本ロール等で均一に混合して感光性樹脂組成物を製造することができる。こうして得られた感光性樹脂組成物は、プリント配線基板の層間絶縁やソルダーレジスト等として使用される。

【0015】本発明の感光性樹脂組成物は、ハロゲン化合物を含まないため燃焼時における有毒ガスである臭化

水素を発生させることができない。この感光性樹脂組成物をプリント配線基板に所望の厚さに塗布した後、60～80℃で15～60分間加熱乾燥して有機溶剤を揮散させる。次いで紫外線を照射し必要部分を硬化させた後、有機溶剤もしくは希アルカリ水溶液で未露光部を溶解除去し、熱硬化させて樹脂被膜を形成することができる。

#### 【0016】

【発明の実施形態】次に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。以下の実施例および比較例において「部」とは「重量部」を意味する。

#### 【0017】実施例1

エポキシアクリレート樹脂（ノボラック系K-48C、酸価63、固形分60重量%）100部、エポキシ樹脂（CNE200EL、エポキシ当量200）40部、トリメチロールプロパントリアクリレート10部、イルガーキュアー907（チバガイギー社製、商品名）8部、ジアンジアミド1部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.25部、硫酸バリウム10部、水酸化アルミニウム10部、赤リン

20 （フェノール樹脂コート、赤リン含有量85重量%）25部を混合し、さらに三本ロールミルで均一に混合して感光性樹脂組成物を製造した。

#### 【0018】実施例2

エポキシアクリレート樹脂（ノボラック系K-48C、酸価63、固形分60重量%）100部、エポキシ樹脂（CNE200EL、エポキシ当量200）40部、トリメチロールプロパントリアクリレート10部、イルガーキュアー907（チバガイギー社製、商品名）8部、ジアンジアミド1部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.25部、硫酸バリウム10部、水酸化アルミニウム10部、赤リン（フェノール樹脂コート、赤リン含有量85重量%）50部を混合し、さらに三本ロールミルで均一に混合して感光性樹脂組成物を製造した。

#### 【0019】実施例3

エポキシアクリレート樹脂（トリフェノールメタン系TCR1025、酸価103、固形分60重量%）100部、エポキシ樹脂（CNE200EL、エポキシ当量200）40部、トリメチロールプロパントリアクリレート10部、イルガーキュアー907（チバガイギー社製、商品名）8部、ジアンジアミド1部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.25部、硫酸バリウム10部、水酸化アルミニウム10部、赤リン（フェノール樹脂コート、赤リン含有量85重量%）25部を混合し、さらに三本ロールミルで均一に混合して感光性樹脂組成物を製造した。

#### 【0020】比較例1

エポキシアクリレート樹脂（ノボラック系K-48C、酸価63、固形分60重量%）100部、臭素化工エポキシ樹脂（BREN-Sエポキシ当量285）60部、トリメチロールプロパントリアクリレート10部、イルガーキュアー907（チバガイギー社製、商品名）8部、ジアンジア

ミド1部、2-エチル-4メチルイミダゾール0.25部、硫酸バリウム10部、水酸化アルミニウム10部を混合し、さらに三本ロールミルで均一に混合して感光性樹脂組成物を製造した。

【0021】実施例1～3および比較例で製造した感光性樹脂組成物の溶液を、予め銅箔パターン形成した基板に、スクリーン印刷により膜厚60μmに塗布した。その後、80°Cの熱風循環式乾燥機で25分間乾燥させ、有機溶剤を揮散させた後、所望のパターンマスクを通して露光\*

\*量300mJの紫外線照射し、1%炭酸ナトリウム(30°C、スプレー圧1.0kg/cm<sup>2</sup>)で60秒間現像を行った。次いで150°Cの熱風循環式乾燥機で60分間乾燥させ樹脂被膜を得た。現像性および樹脂被膜の特性評価結果を表1に示した。いずれも本発明が優れており、本発明の効果を確認することができた。

## 【0022】

## 【表1】

(単位)

特性	例	実施例			比較例
		1	2	3	
難燃性(UL-94)*1		V-0	V-0	V-0	V-0
現像性*2		○	○	○	△
密着性*3					
初期		○	○	○	○
熱劣化後*4		○	○	○	△
鉛筆硬度(H)*5		6	5	6	6
半田耐熱性*6					
A処理		○	○	○	○
B処理		○	○	○	○
絶縁抵抗(×10 <sup>12</sup> Ω)*7		5.0	2.0	4.5	2.0

\*1 : UL 94 難燃性試験に準じて測定した。

\*2 : 現像を行った後未露光部の除去状態を評価した。

○印…完全に現像、○印…一部現像残り、△印…全体的に現像残り。

\*3 : JIS-D-0202に準じて測定した。

\*4 : 特に180°C、200Hの条件で乾燥させた被膜について測定した。

\*5 : JIS-K-5400に準じて測定した。

\*6 : 下記したAおよびBの処理後、260°Cは半田浴中に30秒間浸漬しフクレの有無を評価した。○印…フクレなし、△印…一部フクレ有り。A処理：煮沸4時間処理、B処理：120°C、2気圧の水蒸気中2時間処理。

\*7 : JIS-C-6481に準じて測定した。

## 【0023】

【発明の効果】以上の説明および表1から明らかのように、本発明の感光性樹脂組成物は、ハロゲン化合物を含まないため、燃焼時の有毒ガスの発生がなく、耐熱性、※

※耐湿性、密着性、難燃性に優れたものであり、プリント配線基板用の層間絶縁やソルダーレジスト等に好適なものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.  
H05K 3/46

識別記号

府内整理番号

F I  
H05K 3/46

技術表示箇所

T